Zur Kenntniss

der

Additionsproducte des Chinolins

mit

Benzylhalogenen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg in Baden

von

Robert Zeeh

aus

Ullersreuth [Reuss j. L.]

FREIBURG IN BADEN.
Universitäts-Buchdruckerei von H. M. Poppen & Sohn
1886.

Seinen theuren Grosseltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet vom

Verfasser.

Die ersten Angaben über Additionsproducte von Chinolin mit Halogenalkylen rühren von Williams her und zwar waren die zuerst dargestellten Präparate das Chinolinmethyljodid, Chinolinäthyljodid, sowie das Chinolinamyljodid.

Später wurde im hiesigen Universitätslaboratorium von Claus und Zieger das Chinolinäthylbromid dargestellt, ebenso das Chinolinbenzylchlorid[1]) von Claus und Himmelmann.

Bei der Darstellung des Chinolinbenzylchlorids versuchte Himmelmann mehrere Methoden, um eine gut krystallisirende Verbindung zu erhalten. Er wandte hierbei das nach der Scraup'schen Synthese dargestellte Chinolin an. Aequivalente Mengen brachte er in dickwandige Glasgefässe und verschloss dieselben mit Korken: Nach 24-stündigem Stehen scheiden sich hierbei kleine Krystalle an den Wänden aus. Bessere Resultate erzielte er dadurch, dass er ca. vier Stunden im Wasserbade erhitzte. Auf diese Weise erhielt er direct eine rothe krystallinische Masse, die im Wasser gut löslich und, nach Entfernung des Farbstoffes mittelst Chloroform, grosse, tafelförmige, fast farblose Krystalle lieferte, welche den Schmelzpunct 65° C. (unc.) zeigten.

[1]) Berl. Ber. XIII, pag. 2045 — vergl. auch: Inaug. Diss. Freib. 1881.

Zieger resp. Tosse [1]) verfuhr bei der Darstellung des Chinolinäthylbromids fast genau so, wie Himmelmann, nur mit dem Unterschiede, dass er der Mischung geringe Mengen absoluten Alkohols zusetzte.

Bei allen diesen Additionsversuchen wandte man das nach Scraups Synthese dargestellte Chinolin an.

Wesentlich anders verhält sich jedoch bei diesen Additionsreactionen das Chinolin, welches man bei der Theerdestillation gewinnt, und welches sich durch den Vorzug bedeutend billigeren Preises auszeichnet. Angestellte Versuche, Additionsproducte aus Theerchinolin und Benzylchlorid darzustellen, ergaben nur rothe, schmierige Massen, die selbst nach Monate langem Stehen kein krystallinisches Product ausschieden.

Da das Theerchinolin des Handels niemals ganz chemisch rein zu erhalten ist, sondern stets ausser durch Chinaldin noch durch andere, bis jetzt nicht definierte Substanzen verunreinigt ist, so dürfte wohl in der Gegenwart dieser Verunreinigungen der Grund für die Bildung solcher unkrystallisierbarer Produkte gesucht werden.

Wendet man nun anstatt des Alkylchlorids das Alkylbromid an, so erhält man weit bessere Resultate.

Claus und Stegelitz [2]) waren es, die zuerst mit dem bedeutend billigeren Theerchinolin und Aethylbromid Additionsversuche machten. Sie fanden, dass die Addition sich in gleicher Weise vollzieht, und dass die hieraus entstandenen Producte sich in keiner Weise von denen des synthetischen Chinolins unterschieden.

---

[1]) Berl. Ber. XVI. pag. 1277.

[2]) Berl. Ber. XVII, pag. 1328 — vergl. auch: Inaug. Diss, Freib. 1884.

Ohne Zusatz von Alkohol oder Aether erhielt Steglitz schon bei gewöhnlicher Temperatur das Chinolinäthylbromid aus seinen beiden Componenten. Ganz ausgezeichnete Resultate erzielte er dadurch, dass er die Darstellungsmethode dahin abänderte, dass er die Temperatur auf ca. 60° C. erhöhte. Nach ungefähr vier bis fünfstündigem Erhitzen erhielt er $^2/_3$ der angewandten Menge als Reactionsproduct. Nach Lösung des Productes in kaltem Wasser und Ausziehen des Farbstoffes durch Chloroform, bekam er das Chinolinäthylbromid in nur noch hellroth gefärbten Krystallmassen.

Auf Veranlassung des Herrn Professors Claus unternahm ich es, das Additionsproduct von Chinolin und Benzylbromid darzustellen. Zur Darstellung dieser Verbindung wandte ich ebenfalls wie Stegelitz das aus der Kahlbaum'schen Fabrik in Berlin bezogene Theerchinolin an. In eine dickwandige Flasche brachte ich ungefähr aequivalente Menge von Chinolin und Benzylbromid, wobei ich jedoch das letztere ein wenig vorwalten liess. Die Flasche wurde nun gut verschlossen und schon nach wenigen Minuten färbte sich das Gemenge der beiden Flüssigkeiten dunkelgelb. Nach längerem Stehen trat ziemlich bedeutende Reactionswärme ein, und das Product färbte sich immer dunkler, bis es schliesslich zu einem festen, krystallinischen, dunkelroth gefärbten Krystallbrei erstarrte.

Das entstandene Reactionsproduct wurde nun in Wasser zu lösen versucht. Während das Chinolinaethylbromid schon in kaltem Wasser leicht löslich ist, fand ich, dass das Chinolinbenzylbromid sich erst nach längerem

Kochen in heissem Wasser zu einer intensiv roth gefärbten Flüssigkeit löst.

Der bei der Darstellung der Additionsproducte sich bildende Farbstoff tritt fast bei allen Additionsproducten ähnlicher Basen auf, und schon Treupel[1]) erhielt ihn bei der Darstellung von Cinchoninbenzylchlorid.

Die gleichen Beobachtungen machten Zieger und Himmelmann bei der Darstellung von Chinolinaethylbromid bezw. Chinolinbenzylchlorid.

Zur Entfernung des Farbstoffes bringt man die rothe Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und gibt Chloroform zu. Schon nach verhältnissmässig geringem Zusatz dieses Lösungsmittels für den Farbstoff setzt sich nach mehrmaligem Umschütteln das Chloroform am Boden des Scheidetrichters ab, indem es den grössten Theil des Farbstoffes aufgenommen hat.

Man trennt nun die beiden Flüssigkeiten, destillirt das Chloroform ab, und verwendet es weiter zum Extrahiren des Farbstoffes. Nach drei- bis viermaligem Wiederholen des Ausschüttelns erhält man eine ganz klare wässrige Lösung. Dieselbe wird nun bis zur Krystallisation genügend eingeengt: Lässt man dann über Nacht stehen, so krystallisiren weisse, büschelförmig aneinander gelagerte Nadeln aus, die nach genügendem Trocknen zwischen Fliesspapier den Schmelzpunkt 134° C. (unc.) zeigen.

Da wegen der ziemlich stark auftretenden Reactionswärme ein nicht unbeträchtlicher Theil des Gemenges sich zu verharzen schien, änderte ich die Darstellungsmethode etwas ab. Zu diesem Zwecke brachte ich wie

[1]) Berl. Ber. XIII, pag. 2294 — vergl. auch: Inaug. Diss. Freib. 1881.

bei dem ersten Versuch die beiden Componenten in genügend grosse Flaschen.

Um nun ein Verharzen möglichst zu vermeiden, kühlte ich die gut verschlossene Flasche in Eis, und brachte durch Rollen derselben eine innigere Mischung hervor, wobei man immer wieder abwechselnd in Eis kühlen muss.

Hierbei machte ich die Beobachtung, das die Reactionsmasse weniger dunkelroth gefärbt war, und dass sich ausserdem auch schon an den Wandungen der Flasche fast farblose Krystallbüschelchen ausschieden.

Das Reinigungsverfahren wurde genau so vorgenommen, wie bei dem ersten Versuch. Die hierbei erhaltene Ausbeute war jedoch eine bedeutend bessere. Es wurden ca. 60% von der theoretischen Ausbeute an Reinproduct gewonnen.

Das Chinolinbenzylbromid ist in Aether unlöslich, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser, und im wasserfreien Zustand ist es auch löslich in Chloroform.

Analysen.

Zur Krystallwasserbestimmung wurden 0,188 gr. der vorher über Schwefelsäure getrockneten Substanz genommen. Sie ergaben nach längerem Erhitzen auf 100° C. einen Verlust von 0,0093 gr.

Für 1 Molecül Krystallwasser
berechnen sich 6% H_2O; Gefunden: 5,6%. H_2O.

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurden angewandt 0,215 gr. der nicht entwässerten Substanz. Diese ergaben 0,485 gr CO_2 und 0,1052 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
60,37% C	60,55% C
5,03% H	5,38% H.

Brombestimmung.

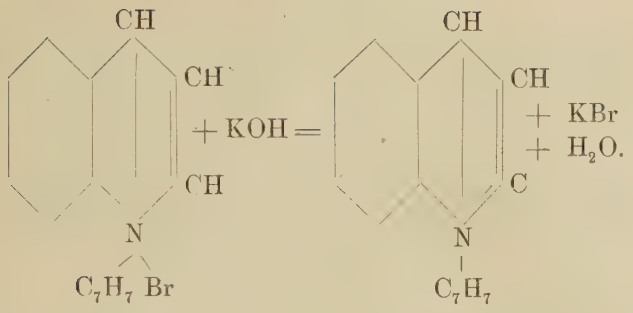
0,2575 gr der krystallisirten Substanz ergaben:
0,1509 gr. Ag Br.
Diese entsprechen: 24,93% Br.
Berechnet: 25,15% Br.

Darstellung von Chinolinbenzylchlorid.

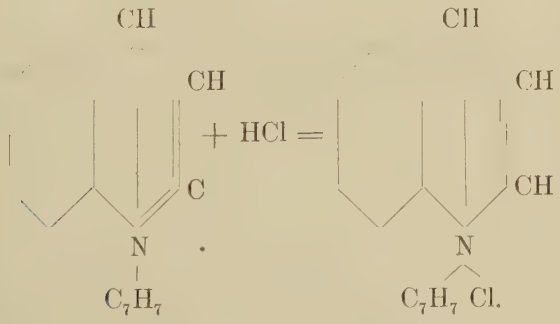
Wie schon oben erwähnt, erhielten Claus und Himmelmann das Chinolinbenzylchlorid aus synthetischem Chinolin und Benzylchlorid; während das Theerchinolin dagegen nur rothe, schmierige Massen ergab.

Behandelt man das aus Theerchinolin erhaltene Chinolinbenzylbromid mit Kalilauge, Aether und Salzsäure, so resultirt hierbei das gut krystallisirende Chinolinbenzylchlorid. Ich habe in der That mit Vortheil diesen Umweg zur Darstellung grösserer Mengen der Benzylchloridverbindung eingeschlagen, um das kostspielige synthetische Chinolin zu vermeiden.

Zu diesem Zwecke löst man das Chinolinbenzylbromid in einem Schüttelcylinder in Wasser und gibt eine Schicht Aether darauf. Setzt man nun Kalilauge hinzu, so wird das Benzylchinolin, das sich aber sofort bei einigem Schütteln im Aether löst, abgeschieden. Es bildet sich das Benzylchinolin durch Verseifen sowohl mit Kalilauge, als auch mit Silberoxyd; und es verläuft der Prozess nach folgendem Schema:



Hebt man nun die ätherische Lösung von der alkalischen Flüssigkeit ab, und schüttelt sie mit verdünnter Salzsäure, so nimmt die letztere die Base — das Benzylchinolin — auf, und bildet damit das Chinolinbenzylchlorid, indem sich das Chlor der Salzsäure an den Stickstoff anlagert, während das Wasserstoffatom an das, dem Stickstoff zunächst gelegene, Kohlenstoffatom unter Aufhebung der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff antritt.



Aus dem vorstehenden Schema ist ersichtlich, wie es kommt, dass das chlorwasserstoffsaure Benzylchinolin mit dem Chinolinbenzylchlorid identisch ist.

Das auf diesem Wege erhaltene Chinolinbenzylchlorid reinigt man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, wobei man grünlich gefärbte, tafelförmige Krystalle erhält, die denselben Schmelzpunkt zeigen, wie das aus synthetischem Chinolin erhaltene Product.

Doppelsalze des Chinolinbenzylbromids mit Metallsalzen.

Das Chinolinbenzylbromid gibt analog dem Chinolinbenzylchlorid gut krystallisirende Doppelsalze.

Löst man das Chinolinbenzylbromid in Wasser auf und setzt eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid hinzu, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag. Kocht man das ausgefallene Doppelsalz längere Zeit mit der Flüssigkeit, so löst es sich wieder auf und scheidet sich dann beim langsamen Erkalten in kleinen Nädelchen aus.

Ebenso erhält man auf Zusatz von Zinnchlorid einen gelblich weissen Niederschlag.

Diese Doppelverbindungen habe ich jedoch nicht weiter analytisch verfolgt, da sie keine constant bleibende Zusammensetzung zu haben scheinen, oder vielmehr dieselbe erst dann erhalten, wenn der Austausch von Brom und Chlor zu gleichartigen Doppelsalzen geführt hat.

Doppelsalz des Chinolinbenzylbromids mit Cadmiumbromid.

$C_9\ H_7\ N.\ C_7\ H_7\ Br.\ Cd\ Br_2$.

Vier Gramm Chinolinbenzylbromid wurden in heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten der Lösung eine Lösung von Cadmiumbromid zugesetzt. Es entsteht

hier sofort ein weisser Niederschlag. Löst man das ausgefallene Doppelsalz durch Erhitzen in der Fällungsflüssigkeit wieder auf, so scheidet es sich beim Erkalten derselben, ähnlich wie das Quecksilberchloriddoppelsalz, in kleinen weissen Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 157° C.

0,473 gr Substanz gaben:
0,1205 gr Cd S = 19,809 % Cd.
Die oben gegebene Formel verlangt:
19,58 % Cd.

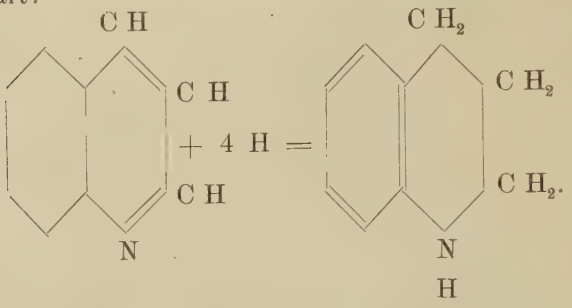
Reduction des Chinolinbenzylbromids.

Ueber das Verhalten des Chinolins selbst gegen reducirende Agentien machten Königs und Wyschnegradsky die ersten Versuche. Königs [1]) gibt an, dass bei der Anwendung von Zink und Salzsäure, sowie in alkalischer Lösung durch Zinkstaub und Ammoniak, ebenso beim Kochen von Chinolin mit Alkohol und Natriumamalgam immer dieselben Körper entstehen. Es bleibt sich demnach ganz gleich, ob man die Reduction in saurer oder alkalischer Lösung vor sich gehen lässt.

Königs erhielt hierbei durch Wasserstoffaddition zwei verschiedene Körper. Der erste ist eine sehr schwache Base, so dass ihre Salze schon durch Wasser zersetzt werden; sie ist ausserdem mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Er hält dieselbe für ein Hydrodichinolin. Der zweite Körper ist eine starke Base und zeichnet sich durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen aus;

[1]) Berl. Ber. XII, pag. 101 und 253; XIV, pag. 98.

er ist ein Additionsproduct von 4 Wasserstoffatomen zu dem einfachen, nicht condensirten Chinolin: Wyschnegradsky[1]) hat den Prozess seiner Entstehung nach folgendem Schema erklärt:



Die Wasserstoffaddition hätte also hierbei die Auflösung der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zur einfachen Bindung des Pyridinkernes bewirkt. Wyschnegradsky bestätigte diese von ihm gegebene Hypothese auch durch das weitere Verhalten der entstandenen Additionsproducte gegen Alkylhalogenüre, welches von ihm gleichfalls untersucht wurde. Den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff ersetzte er gleichfalls durch Benzoyl und Acetyl.

Claus und Stegelitz [2]) waren die ersten, welche Reductionsversuche mit Chinolinadditionsproducten vornahmen. Vom Chinolinäthylbromid ausgehend, fanden sie, dass die bei der Reduction dieser Verbindung mittelst Zink und Salzsäure erhaltene Base ein hydrogenisirtes Triäthyltrichinolin ist. Es ist hierbei also durch Condensation eine polymere Verbindung entstanden, und zwar ein **trimoleculares** Product.

---

[1]) Berl. Ber. XIII, pag. 2400.

[2]) Berl. Ber. XVII, pag. 1328; vergl. auch: Inaug. Diss. Freib. 1881.

Es liegt nun die Vermuthung nahe, dass auch dem von Königs dargestellten, als Hydrodichinolin bezeichneten Körper wohl eine trimoleculare Constitution zuzuschreiben sein dürfte.

Stegelitz machte auch Reductionsversuche mittelst Natriumamalgams, indem er das Chinolinäthylbromid in verdünntem Alcohol löste, und die Lösung ca. 24 Stunden mit dem Reductionsmittel behandelte. Nach längerem Einwirken schied sich ein gelblichbrauner Körper in reichlichen Mengen aus. Derselbe wurde von der Lösung abfiltrirt. Gegen verdünnte Säuren zeigt sich der harzige Körper ziemlich beständig, wird jedoch von concentrirten Säuren leicht gelöst. Derselbe ist ebenso, wie der von Königs dargestellte Körper, eine äusserst schwache Base, indem die Salze schon durch Wasser zerlegt werden. In Alcohol ist er nur theilweise löslich, leichter in Chloroform. Aus den verschiedensten Lösungsmitteln konnte derselbe nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Ein reineres Product erhielt er dadurch, dass er die Base wiederholt in Säuren löste und die schwach sauren Lösungen mit Wasser fällte. Nach Trocknen des Niederschlages zeigte der Körper den Schmelzpunkt 97° C.

Die Ausbeute war jedoch eine höchst geringe, wesshalb von der weiteren Reduction in alkalischer Lösung abgesehen wurde.

Wesentlich bessere Resultate wurden durch die Reduction in saurer Lösung erzielt. Als Reductionsmittel wandte Stegelitz zuerst Zinnchlorür und verdünnte Salzsäure an: Hierbei fiel sofort ein weisser Niederschlag aus, dessen Untersuchung jedoch Nichts

weiter ergab, als dass ein Doppelsalz von Chinolinäthylbromid und Zinnchlorür gebildet war.

Später modificirte er den Reductionsprozess etwas, indem er zu der Lösung noch metallisches Zinn zusetzte.

Als noch reactionsfähiger ergab sich bei weiteren Versuchen Zink und Salzsäure. Es verlief die Reaction im Ganzen ebenso, wie oben beschrieben, unter Abscheidung eines rothen öligen Productes auf der Oberfläche der Lösung, welches Oel nach dem Erkalten zu einer klebrigen Masse erstarrt. Dieses Product ist leicht in heissen concentrirten Säuren löslich, ebenso in Benzol, Chloroform und Aether. In krystallisirender Form konnte es jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel erzielt werden.

Die salzsaure Lösung der neuen Base gibt mit Platinchlorid eine gelblich rothe Fällung.

Behandelt man das Reactionsproduct mit Natronlauge und Wasserdämpfen, so geht ein hellgelb gefärbtes Oel von scharfem, characteristischem Geruche über. Das Oel setzt sich zum Theil zu Boden, theils ist es im Wasser vertheilt. Dasselbe ist in Aether und verdünnten Säuren leicht löslich.

Wie man sieht, haben diese Untersuchungen über die Reductionsproducte des Chinolinaethylbromides des Interessanten genug geboten, wenn sie auch noch nicht

zum Abschluss gebracht sind: Um sie diesem näher zu führen, veranlasste mich Herr Professor Claus, das Verhalten von Chinolinbenzylbromid gegen Zink und Salzsäure zu studiren; und dieser Aufgabe unterzog ich mich um so lieber, als ich mich dabei ja im Wesentlichen auf die von Claus und Stegelitz gemachten Erfahrungen stützen konnte.

In einen geräumigen Kolben brachte ich 30 gr. Chinolinbenzylbromid, verdünnte Salzsäure und einen Ueberschuss von Zinkblech. Das Chinolinbenzylbromid löst sich erst beim Kochen in Salzsäure und zwar mit schwach rother Farbe auf. Durch Aufsetzen eines Rückflusskühlers bewirkte ich, dass die flüchtige Substanz nicht verloren ging. Es war auch hier bei Einwirken von Zink und Salzsäure erst ein weisses Doppelsalz entstanden, das sich beim Erwärmen wieder löste. Nach ungefähr einer Stunde begann bereits die Dissociation, und es schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine rothe, zähflüssige Masse aus. Nach sieben bis acht Stunden ist die Reaction als beendet zu betrachten.

Die heisse Lösung giesst man dann in einen geräumigen Kolben so ab, dass die Hauptmenge des Reactionsproductes in dem ursprünglichen Reactionskolben zurückbleibt. Nachdem die Flüssigkeit mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt ist, wird durch Einleiten eines kräftigen Dampfstromes die bei der Reaction gebildete flüchtige Verbindung überdestillirt.

Das in dem ersten Kolben zurückgebliebene Gemenge der beiden Basen wird zunächst mit Aether aufgenommen, und die entstandene ätherische Lösung durch Filtration vom Zink getrennt. Den nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand gibt man in einen Kolben, setzt etwas concentrirte Natronlauge zu, und treibt mit Wasserdämpfen die flüchtige Verbindung vollends über.

Die nicht flüchtige Base wird nun behufs Reinigung längere Zeit mit Wasserdämpfen behandelt.

Beim Erkalten erstarrt sie zu einer gelblichrothen, spröden Masse vom Schmelzpunkt 75° C. (uncorr.).

Bessere Resultate, ja fast quantitative Ausbeuten von nicht flüchtiger Base erhält man, wenn man anstatt des Zinkbleches granulirtes Zink und nicht verdünnte Salzsäure, sondern mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure gemischte Säure anwendet, und längere Zeit auf dem Luftbade die Wasserstoffentwicklung vor sich gehen lässt. Im Uebrigen bleibt das Reinigungsverfahren genau dasselbe.

Die Base ist in kaltem Alcohol unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren, etwas löslich ist sie in heissem Alcohol, leicht löslich dagegen in Chloroform, Benzol und Aether.

Concentrirte Säuren lösen sie nur schwierig und erst beim Kochen, durch Zusatz von Wasser wird aus diesen Lösungen die Base natürlich wieder ausgeschieden.

Bei der Verbrennung im offenen Rohre mit Kupferoxyd bei vorgelegter Kupferspirale wurden folgende Resultate erhalten:

0,5013 gr Substanz ergaben:

CO_2: 1,5923 gr = 0,43426 gr C.

H_2O: 0,3166 gr = 0,03517 gr H.

Also:

C = 86,62%.

H = 7,01%.

Es führen diese Zahlen zu der Zusammensetzung eines Additionsproduktes, welches entstanden ist durch Addition von **2** Wasserstoffatomen auf ein Molekül Benzylchinolin, entsprechend der einfachsten, empirischen Formel:

$$C_9 H_8 (C_7 H_7) N;$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 86,83 %.	C = 86,62 %.
H = 6,78 %.	H = 7,01 %.

Für ein Additionsprodukt von **4** Atomen Wasserstoff auf ein Molekül Benzylchinolin der einfachsten empirischen Forwel:

$$C_9 H_{10} (C_7 H_7) N$$

würden sich berechnen: C = 86,1 % und H = 7,6 %: Zahlen, die von den gefundenen beträchtlich genug abweichen, um diese letztere Formel mit Sicherheit auszuschliessen.

Salzsaures Salz der festen Base aus Chinolinbenzylchlorid.

Ein Versuch, das salzsaure Salz durch Lösen der Base in concentrirter Salzsäure zu erhalten, misslang, indem die Lösungen sehr unbeständig sind und sich rasch an der Luft färben. Beim Eindampfen ergaben sie nur schmierige Massen.

Durch Einleiten von gutgetrocknetem salzsauren Gas in die vorher durch Kali entwässerte ätherische Lösung erhält man zwar sofort einen weissen, flockigen Niederschlag, der aber nach dem Abfiltriren des Aethers sich ebenfalls rasch an der Luft dunkel färbt, wie bei dem ersten Versuche verharzt und sich also zur Analyse durchaus nicht eignet.

Platinchloriddoppelsalz der festen Base.

Auch für die Darstellung dieser Verbindung wurden die verschiedensten Methoden angewandt, um ein gutes Reinprodukt zu erzielen.

Die Base ist in concentrirten Säuren, wie gesagt, nur sehr wenig löslich, und diese Lösungen zersetzen sich meistens schon nach kurzem Stehen an der Luft. Versetzt man eine solche Lösung mit einem Ueberschuss von wässriger Platinchloridlösung, so fällt sofort ein weisser flockiger Körper aus, der sich jedoch bald dunkel färbt. Eine Platinbestimmung zeigte jedoch sofort, dass dieser Niederschlag kein reines Platindoppelsalz sein kann: Der äusserst geringe Gehalt an Platin gestattet keinen Zwei-

fel, dass der Niederschlag zum **grossen**, wenn nicht **zum grössten** Theil aus **freier Base** besteht — und dies ist leicht verständlich, da bei der geringen Löslichkeit der Base in verdünnten Säuren bei jedesmaligem Zusatze von wässriger Platinchloridlösung Base mit ausgefällt werden muss.

Uebrigens konnte die Richtigkeit dieser Anschauung direct nachgewiesen werden, da dem durch wässriges Platinchlorid erhaltenen Niederschlag durch Behandeln mit Aether direct freie Base entzogen wird.

Wendet man zur Auflösung der Base Eisessig an, und gibt vorsichtig concentrirte Salzsäure zu, ohne dass ein Niederschlag entsteht, so fällt auf Zusatz von Platinchlorid ein Doppelsalz aus, das nach genügendem Auswaschen und Trocknen zwischen Thonplatten über Schwefelsäure schon einen grösseren Gehalt an Platin zeigte. Die Platinbestimmungen ergaben nämlich:

15,5% Pt.
15,7% Pt.

Es wurde nun zunächst die Darstellung des Doppelsalzes in der Weise versucht, dass die Base sowohl, wie das Platinchlorid in Aether-Alcohol gelöst waren.

Bringt man diese Lösungen zusammen, so fällt das Doppelsalz sofort aus: Es wird von der Lösung abfiltrirt, mit Aether, Alcohol und Wasser gut ausgewaschen und zwischen Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält so das Doppelsalz als ein Pulver von hellrother Farbe.

Jedoch auch dieses Salz zeigte keinen höheren Platingehalt, sondern eine Platinbestimmung ergab genau

dieselben Resultate, wie das nach der vorhergehenden Methode dargestellte Salz: Es wurden 15,4% Pt. gefunden.

Ein letzter Versuch endlich, das Doppelsalz zu erhalten, ergab bessere Resultate. Die Base wurde in Aether gelöst, und mit einer ätherischen Lösung von Platinchlorid **fractionirt** gefällt. Auch jetzt fiel das Salz auf jedesmaligen Zusatz von Platinchlorid sofort aus. Erst die dritte Fraction ergab bei der Analyse annähernd richtige Resultate.

Für die beiden ersten Fractionen wurden nur geringe Mengen Platinchlorid angewendet: Als dritte Fraction wurde die Hauptmenge gefällt und diese dritte Fällung ergab nun schon einen höheren Platingehalt.

Die Platinbestimmungen lieferten nämlich:

17,3% Pt.

17,6% Pt.

Um nun ein noch reineres Product zu erhalten, fällte ich die Hauptmenge erst als vierte und fünfte Fraction und reinigte diese noch durch wiederholtes Digeriren mit Aether zur Analyse.

Die Platinbestimmung ergab nun:

17,85% Pt.

Da mir von diesem Doppelsalze grössere Mengen zur Verfügung standen, so wurde die Bestimmung der übrigen Elemente gleichfalls damit vorgenommen.

0,4735 gr. ergaben bei der Verbrennung:

0,9203 gr CO_2 = 0,2509 gr C = 62,77% C.

0,1870 gr H_2O = 0,0207 gr H = 4, 38% H.

Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt.

0,3512 gr. ergaben:
0,2775 gr. Ag Cl. entsprechend:
0,06864 gr. Cl. = 19,54% Cl.

Diese Zahlen führen zu der Formel:
$(C_9 H_8 (C_7 H_7) N)_3$, 2 HCl, Pt Cl_4.

Berechnet:	Gefunden:
53,58% C.	52,77% C.
4,37% H.	4,38% H.
19,81% Cl.	19,54% Cl.
18,3% Pt.	17,85% Pt.

Und damit wäre die von Claus und Stegelitz[1]) zuerst an der, aus Chinolinäthylbromid durch Reduction erhaltenen, festen Base gemachte Beobachtung, dass dieselbe ein **trimolekulares** Condensationsprodukt mit den Eigenschaften einer **nur zweisäurigen Base** ist, auch für das von dem hydrirten **Benzylchinolin** derivirende Condensationsprodukt bestätigt. —

Die mit Wasserdämpfen flüchtige Base aus Chinolinbenzylbromid.

Diese Base zeichnet sich dadurch vor der festen Base aus, dass sie mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Sie wird erhalten, indem man das ursprüngliche Reactionsprodukt mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdämpfen übertreibt. Dabei geht dieselbe als schwach gelb gefärbtes Oel über, das sich im Wasser theils zu Boden setzt, theils darin vertheilt ist.

[1]) Berl. Ber. XVII, pag. 1332.

Das Destillat hat einen scharfen characteristischen Geruch.

Die Base löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, ohne jedoch beim Eindengen der Lösungen ein krystallinisches Product zu geben.

Mit Platinchlorid gibt sie ein gelblich gefärbtes Doppelsalz. Eine Platinbestimmung ergab einen Platingehalt von 22,33% Pt,

Es stimmt diese Zahl mit der sich für die Zusammensetzung des Platindoppelsalz eines **Trihydro**-benzylchinolins:

$$C_9 H_{10} (C_7 H_7) N$$

berechnenden genügend überein, denn für die Formel:

$$(C_9 H_{10} (C_7 H_7) N. HCl)_2. Pt. Cl_4$$

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 22,60%.	Pt = 22,33%.

Die weitere Untersuchung dieser Base, die übrigens nur in geringer Ausbeute erhalten wird, und die weiter kein besonderes Interesse darbot, habe ich vor der Hand unterlassen.

Oxydation der nicht flüchtigen Base.

Ueber die Oxydation von Chinolin selbst gibt uns Königs die ersten Angaben: Wird Chinolin mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat längere Zeit gekocht, so erhält man eine Pyridindicarbonsäure; ähnlich wie man, vom Acridin ausgehend, beim Oxydiren eine Chinolindicarbonsäure erhält. Diese Resultate ergeben uns die nahen Beziehungen zwischen Acridin, Chinolin und Pyridin.

Eingehendere Untersuchungen von Claus und Glykherr[1]) darüber, wie sich Alkylhalogen Additionsproducte des Chinolins gegen Kaliumpermanganat verhalten, führten zu ganz anderen Resultaten.

Es wurde nicht, wie man wohl erwarten durfte, eine alkylirte Pyridindicarbonsäure erhalten, sondern eine ganz andere Säure; und zwar geht die Reaction so vor sich, dass die Spaltung des Chinolins an der den Stickstoff enthaltenden Seite des Kernes eintritt, während der Benzolkern intact bleibt. Glykherr erhielt auf diese Weise eine Formylbenzylamidobenzoësäure, die durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge unter Abspaltung von Ameisensäure in die Benzylamidobenzoësäure übergeht. Die auf diesem Wege erhaltene Benzylamidobenzoësäure ist als **Ortho**verbindung später durch Claus und Grämer[2]) festgestellt worden. Es war nun interessant

[1]) Berl. Ber. XVI, pag. 1283. Vergl. auch: Inaug. Diss. Freib. 1883.

[2]) Inaug. Diss. Freib. 1886.

zu erfahren, wie sich hydrirte Alkylhalogen-Additionsproducte gegen Oxydationsmittel, namentlich gegen Kaliumpermanganat verhalten. Schon Stegelitz machte einen Versuch, die Aethylverbindung der weiter oben beschriebenen Base mittelst Kaliumpermanganat zu oxydiren. Die Oxydation verlief sehr langsam. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde mit Salzsäure und Kohlensäure neutralisirt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit verdünntem Alcohol aufgenommen und die sauer reagirende Lösung mit Ammoniak versetzt. Die hierbei sich ausscheidenden weissen Nädelchen waren in überschüssigem Ammoniak löslich. Das Reactionsproduct wurde nun bei Gegenwart von Aether mittelst concentrirter Salzsäure zersetzt. Die freie Säure, die sich gebildet hatte, war stickstofffrei, und die weiteren Untersuchungen ergaben, dass das Aethylradical wegoxydirt war und Nichts weiter als Oxalsäure isolirt worden war.

Versuch I.

2 gr. der festen Base wurden fein geschabt, und in einer geräumigen Porzellanschale in Wasser suspendirt. Die Schale wurde auf dem Wasserbade erhitzt und unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit aus einem Scheidetrichter die ganz verdünnte Chamäleonlösung zu tropfen lassen.

Die Oxydation ging sehr langsam vor sich, und selbst nach wochenlangem Einwirken des Oxydationsmittels schien die Reaction noch nicht als beendet zu betrachten zu sein. Der Prozess wurde unterbrochen und die Lösung von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt. Um jeden Verlust zu vermeiden, zog ich den Rückstand noch einige Male mit heissem Wasser aus.

Die vereinigten alkalisch reagirenden Flüssigkeiten wurden genügend eingeengt. Beim Neutralisiren mit Salzsäure schäumte die Lösung zuerst in Folge der sich entwickelnden Kohlensäure stark auf und erst bei weiterem Zusatz von Säure entstand in geringer Menge ein weisser flockiger Niederschlag, der abfiltrirt wurde. Eine Untersuchung des Niederschlags auf Stickstoff ergab, dass der ausgefallene Körper stickstofffrei war.

Sublimirt man den getrockneten Niederschlag, so erhält man ausschliesslich Benzoësäure.

Es war also auch hier Abspaltung des Benzylradicals unter Bildung von Benzoësäure eingetreten, ganz analog dem Verhalten des von Steglitz untersuchten aethylirten Productes.

Der Rückstand bestand aus unveränderter Base. Da die Oxydation in verdünnter Lösung sehr langsam vor sich geht und das gewünschte Resultat nicht erzielt werden konnte, so wurde ein anderes Verfahren eingeschlagen.

Versuch II.

5. gr. der geschabten Base wurden in einem Kolben, der mit aufgesetztem Rückflusskühler versehen war, in wenig Wasser suspendirt. Das Kaliumpermanganat wurde gepulvert und von oben durch den Kühler in kleinen Portionen zugesetzt. Der Kolbeninhalt wurde dann bis zum lebhaften Sieden erhitzt. Schon nach ca. 4 Stunden waren die berechneten Mengen des Kaliumpermanganats entfärbt.

Ueber Nacht schieden sich in der über dem Braunstein stehenden Flüssigkeit kleine farblose Blättchen aus. Der Kolbeninhalt wurde nun wieder zur Auflösung dieser Kryställchen erwärmt und die Flüssigkeit

vom Braunstein abfiltrirt. Allein selbst nach längerem Stehen und auch nicht nach dem Einengen der Lösung konnten die erwähnten Blättchen wieder erhalten werden.

Beim Ansäuren der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure schied sich ein weiser flockiger Niederschlag aus, der abfiltrirt wurde.

Das Filtrat wurde hierauf wieder alkalisch gemacht und weiter eingeengt, alsdann abermals mit Schwefelsäure neutralisirt, wobei wieder reichliche Mengen des oben erwähnten Niederschlages ausfielen.

Die Untersuchungen dieser Verbindung ergaben jedoch Nichts weiter als Benzoësäure.

Versuch III.

Es wurde in diesem Versuch im Grossen und Ganzen ebenso verfahren, wie bei dem zweiten Versuch, und ich erhielt hierbei auch in der That wieder — worum es mir bei diesem Versuch namentlich zu thun war — die oben erwähnten Krystallblättchen, welche nun, ohne vorher wieder gelöst zu werden, mit dem Braunstein von der Lösung getrennt wurden.

Der so erhaltene Filter-Rückstand wurde längere Zeit am Rückflusskühler mit Alcohol gekocht und abfiltrirt. Als Filtrat ergab sich eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die weder sauer noch alkalisch reagirte. Nach längerer Zeit schied sich aus dem Auszug ein brauner Körper ab. Derselbe wurde getrocknet und zu destilliren versucht. Das Destillat ist hellgelb gefärbt und von öliger Consistenz, löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und gibt mit Platinchlorid ein hellroth gefärbtes Doppelsalz. Ein aetherischer Auszug ergab nach Verdunsten des Aethers eine ölige Masse, die deutlich den characteristischen Geruch des Chinolins wahrnehmen liess.

Der alcoholische Auszug des Braunsteins bestand aus unveränderter Base. Es war also auch hier der Hauptsache nach nur Benzoësäure und unveränderte Base das Resultat.

Additionsproducte des Chinolinbenzylbromids mit den Halogenen.

Claus und Istel[1]) waren die ersten, welche aus Chinolin in Schwefelkohlenstofflösung mit Halogen ein Additionsproduct erhielten und zwar das Chinolindijodid; andere Additionsproducte aus Chinolin und den Halogenen direct darzustellen, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Leichter geht dagegen die Addition von Halogenen an bestimmte Halogenalkyladditionsproducte vor sich.

Schon auf Zusatz von wässriger Halogenlösung zu den wässrigen Lösungen der Chinolinhalogenalkyladditionsproducte fallen die Körper in Form von klumpigen Aggregaten aus.

Wendet man Chloroformlösung an, so erhält man die gewünschten Verbindungen direct in sehr schönen Krystallen.

Brombenzyl-Chinolin-Bibromid:

$C_9 H_7 N. C_7 H_7 Br. Br_2$.

Man löst wasserfreies Chinolinbenzylbromid in Chloroform. Setzt man nun die berechnete Menge Brom

[1]) Inaug. Diss. Freib. 1881.

hinzu, so scheidet sich am Boden eine ölige Masse aus, aus der nach Verdunsten des Chloroforms das Brombenzylchinolinbibromid in grossen orangerothen Säulen auskrystallisirt.

Kocht man diese Verbindung mit Alcohol, so tritt theilweise Zersetzung ein und auf weiteres Behandeln mit heissem Alcohol wird schliesslich alles Brom wieder entzogen und man erhält das reine Chinolinbenzylbromid wieder.

Die Bromverbindung ist in Wasser unlöslich, und beim Kochen schmilzt sie zu einem dunkelrothen Oel, das beim Erkalten erstarrt. Die Verbindung schmilzt bei 100° C. (uncorr.) — In höherer Temperatur erleidet sie Zersetzung, wobei ein krystallisirender Körper sublimirt, der sich als ein bromwasserstoffsaures Salz zu erkennen giebt.

Die oben angegebene Zusammensetzung findet durch die folgende Brombestimmung ihre Bestätigung.

0,2153 gr Substanz ergaben:
0,2623 gr Ag Br = 51,94% Br.
Berechnet: 52,18% Br.

Brombenzyl-Chinolin-Bijodid:

$C_9 H_7 N. C_7 H_7 Br. J_2$.

Diese Verbindung wurde auf analoge Weise aus Chloroformlösung gewonnen: Sie krystallisirt in prachtvollen dunkelvioletten Nadeln, die weit beständiger sind, als die entsprechende Bromverbindung. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sie jedoch auch Jod.

Der Schmelzpunkt liegt bei 110° C.

0,287 gr Substanz ergaben:

0,2806 gr Hal. Silber.

für 1 Br und 2 J: 60,08%

Berechnet: 60,28%.

Brombenzyl-Chinolin-Bichlorid:

$C_9 H_7 N. C_7 H_7 Br. Cl_2$.

In eine mit Chlor gesättigte Choroformlösung wurde das gleichfalls in Chloroform gelöste Chinolinbenzylbromid eingetragen. Aus dieser Lösung schied sich nach Verdunsten eines Theils des Chloroforms das Additionsproduct in schwefelgelben, dünnen Nadeln aus, die bei 80° C. schmelzen.

0,252 gr Substanz ergaben:

0,3215 gr Hal. Silber.

für 1 Br und 2 Cl: 40,55%.

Berechnet: 40,7%.

Chlorbenzyl-Chinolin-Bibromid:

$C_9 H_7 N. C_7 H_7 Cl. Br_2$

Diese Verbindung erhält man in schönen grossen Säulen, welche der entsprechenden Brombenzylverbindung der Form nach sehr ähnlich sind, jedoch eine mehr hellorange Farbe besitzen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 91° C.

0,2237 gr Substanz ergaben:

0,2785 gr Hal. Silber.

für 1 Cl und 2 Br: 46,8%.

Berechnet: 47,05%.

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen wurden im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS ausgeführt.

Für die mir stets zu Theil gewordene freundliche Unterstützung erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im März 1886.

Robert Zeeh.